©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

viele andere Autoren richtig bemerkt, den Farbenwechsel an und für sich nicht hervor. Ebenso ist der Einfluss der Tageszeit, der Temperatur, so wie des Schlafes und Wachens, wo er sich zeigt, nur untergeordnet so dass z. B. ein Thier zu jeder Stunde im Lichte dunkel und im Finstern hell werden kann, gleichviel, ob es wacht oder schläft, ob ihm warm oder kalt ist.

21. Dass das Thier, wie selbst noch in neuester Zeit (von Paul Gervais im Jahre 1848) behauptet worden ist, die Farben seiner Umgebungen annehmen könne, dass seine Farbe von dem verschiedenen Oxydationsgrade des Blutes abhänge, dass der Farbenwechsel eine Art Gelbsucht sei (Hasselquist) u. s. w., dies sind sämmtlich Angaben, die dem Reiche der Fabeln angehören.

Sitzung vom 11. December 1851.

Das w. M., Hr. Prof. Rochleder in Prag, hat nachstehende Abhandlungen eingesendet: I. „Ueber die Wurzel *Rubia tinctorum*."

Ich habe in der ersten Abtheilung dieser Abhandlung unter dem Namen Ruberythrinsäure eine Substanz beschrieben, welche sich durch ihr Verhalten gegen Säuren und Alkalien auszeichnet, durch deren Einwirkung sie sich in Zucker und Alizarin spaltet. Die Substanz war zur Analyse im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Ich habe aus Gründen, die ich weiter unten auseinandersetzen werde, vermuthet, dass die bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raum getrocknete Substanz noch Wasser enthalte und eine neu dargestellte Menge derselben bei 100° C. getrocknet.

Hr. R. Schwarz erhielt bei der Analyse derselben von 0·2365 Substanz 0·4720 Kohlensäure, d. i. 54·42 pCt. Kohlenstoff. Die im Vacuo getrocknete Substanz gab 54·54 pCt. Kohle. Es lässt sich also bei 100° C. aus der Ruberythrinsäure kein Wasser weiter austreiben.

Ich habe mich vergebens bemüht, die Spaltung der Ruberythrinsäure in Alizarin und Zucker durch Emulsin zu bewerkstelligen, die Säure blieb unverändert. Dieses negative Resultat, bei Anwendung des Fermentes der Mandeln ist natürlich kein Beweis,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dass nicht im Krapp oder andern Pflanzen Fermente enthalten sein können, welche diese Spaltung mit Leichtigkeit bewerkstelligen.

Ich habe es für ganz überflüssig gefunden, Versuche über die Zusammensetzung des Alizarin und Purpurin anzustellen, da diese beiden Stoffe durch die Arbeiten von Schunk, Debus, Strecker und Wolff ohnedies genauer gekannt sind, als es mit den übrigen Bestandtheilen der Wurzel der Fall war.

Ich halte es nicht für überflüssig auf den in die Angen fallenden Zusammenhang hinzuweisen, der zwischen dem Alizarin und einem Stoffe zu bestehen scheint, den ich vor neun Jahren gemeinschaftlich mit Hr. Heldt aus *Parmelia parietina* dargestellt und Chrysophansäure genannt habe. Nach den jetzt geltenden Atomgewichten [1]) berechnet, ist die Zusammensetzung dieser Säure nach den damals angestellten Analysen [2]) folgende:

			Berechnet		Gefunden	
20	Aeq.	Kohlenstoff =	1500·0 =	68·18	67·91 —	68·10
8	„	Wasserstoff =	100·0 =	4·55	4·56 —	4·60
6	„	Sauerstoff =	600·0 =	27·27	27·53 —	27·30
			2200·0	—100·00	—100·00	—100·00

Dieser Farbstoff wurde später von Schlossberger und Döpping in der Wurzel der Rhabarber gefunden und mit denselben Resultaten analysirt.

Die Formel $C_{20}\ H_8\ O_6$ lässt sich, wie schon damals bemerkt wurde, betrachten als Naphtalin $C_{20}\ H_8$ mehr 6 Aeq. Sauerstoff. Als Hydrat betrachtet, ist seine Formel $C_{20}\ H_7\ O_5 + HO$. Dieser Formel nach unterscheidet sich die Chrysophansäure von dem Alizarin durch ein Aequivalent Wasserstoff, das sie mehr, und ein Aequivalent Sauerstoff, das sie weniger enthält als letzteres. $C_{20}\ H_7\ O_5 = C_{20} H_6\ O_6 + H - O$. Demnach bestünde derselbe Zusammenhang zwischen Chrysophansäure und Alizarin wie zwischen Aldehyd und Essigsäure.

---

[1]) $C = 75$; $H = 12{\cdot}5$.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie von F. Wöhler und J. Liebig, Band XLVIII, pag. 13.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Der nahe Zusammenhang, der durch die Zusammensetzung angedeutet wird, erhält noch weiteres in hohem Grade Wahrscheinlichkeit durch die grosse Aehnlichkeit in den Eigenschaften dieser beiden Körper. Ich setze zur leichteren Uebersicht die entsprechenden Eigenschaften beider Stoffe neben einander.

Chrysophansäure.	Alizarin.
Goldgelbe Nadeln.	Orangegelbe Nadeln.
Bei höherer Temperatur unter Zurücklassung von Kohle theilweise unzersetzt flüchtig.	Bei höherer Temperatur unter Zurücklassung von Kohle theilweise unzersetzt flüchtig.
Beinahe unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser.	Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser.
Mit intensiv-gelber Farbe in Alkohol und Aether löslich.	Mit dunkelgelber Farbe in Alkohol und Aether löslich.
Mit blutrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich, ohne Zersetzung. Durch Zusatz von Wasser aus der schwefelsauren Lösung in gelben Flocken unverändert fällbar.	Löslich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Die Lösung lässt auf Zusatz von Wasser das Alizarin unverändert in gelben Flocken fallen.
Löslich in Kali und Natronlösung mit prachtvoll rother Farbe. Die Lösungen werden durch Säuren unter Abscheidung gelber Flocken entfärbt.	Löslich in Kalilauge mit prachtvoll rother Farbe in durchfallendem, veilchenblauer Farbe in reflectirtem Lichte. Die Lösung wird durch Säuren unter Fällung gelber Flocken entfärbt.
Die Auflösung in Ammoniak ist blutroth.	Die ammoniakalische Lösung ist purpurroth.
Die trockene Verbindung mit Kali ist indigblau.	Die Kali- und Baryt-Verbindung ist dunkelviolet.

Das Bleisalz der Chrysophansäure ist zinnoberroth wie das Bleisalz der Ruberythrinsäure. Die alkalischen Lösungen der

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Chrysophansäure sind von denen des Purpurin nicht zu unterscheiden.

Die Zahlen, welche Debus bei der Analyse des Purpurin und der Bleiverbindung desselben erhielt, führten ihn zur Formel $C_{15}\ H_5\ O_5$ und $C_{15}\ H_4\ O_4$, PbO. Strecker und Wolff berechnen dafür die Formeln $C_{18}\ H_6\ O_6$ und $5\ (C_{18}\ H_5\ O_5) + 6\ PbO = 4\ (C_{18}\ H_5\ O_5, Pb\ O) + C_{18}\ H_5\ O_5, 2\ PbO$.

Das Purpurin gibt bei der Oxydation nach Strecker und Wolff dieselben Producte wie das Alizarin, Oxalsäure und Phtalsäure. Diese beiden Chemiker führen an, dass ein Unterschied von 2 Aeq. Kohlenstoff bei zwei nahe verwandten Körpern ein ungewöhnliches Verhältniss sei.

Diese Anomalie fällt weg, wenn man für das Purpurin die Formel $C_{60}\ H_{20}\ O_{20}$ annimmt. Die Formel der Bleiverbindung von Debus ist dann $= C_{60}\ H_{16}\ O_{16} + 4\ PbO$. Es sind vier Aequivalente Wasser durch vier Aequivalente Bleioxyd ersetzt.

Das Purpurin würde nach dieser Formel sich von dem Alizarin durch ein drei Mal so hohes Atomgewicht und 2 Aeq. Wasser unterscheiden, die es im freien Zustande mehr enthielte als das Alizarin. Daraus wäre es erklärlich, warum es bei der Oxydation dieselben Producte wie das Alizarin liefert.

Ein Aequivalent Purpurin würde in drei Aeq. Alizarin unter Verlust von zwei Aequivalenten Wasser zerfallen, dieses Alizarin würde durch Zufuhr von Sauerstoff in Oxalsäure und Phtalsäure zerfallen.

Strecker und Wolff haben aus gegohrenem Krapp Purpurin frei von Alizarin erhalten. Es wäre denkbar, dass die Bildung von Purpurin hiebei analog der Bildung des Kartoffelfuselöles bei der Weingährung vor sich gegangen wäre. Wie Liebig in seinen „chemischen Briefen" bemerkt, können 2 Aeq. Kartoffelfuselöl gebildet werden, indem 5 Aeq. Alkohol, 6 Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser abgeben. Wenn die Ruberythrinsäure bei der Gährung des Krappes sich zerlegt, können statt 1 Aeq. Zucker und 3 Aeq. Alizarin, Purpurin und Alkohol und Kohlensäure oder Purpurin und Milchsäure entstehen. Drei Aequivalente Alizarin $= C_{60}\ H_{18}\ O_{18}$ können unter Abgabe von 2 Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff ein Aequivalent wasserfreies Purpurin erzeugen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ich habe mich überzeugt, dass Krapp, an feuchten Orten aufbewahrt, wo er oberflächlich zu schimmeln begann, viel weniger Ruberythrinsäure enthielt, als zuvor.

Ich gehe nun auf eine andere Substanz über, die mit der Ruberythrinsäure im nächsten Zusammenhange steht, wenn sie nicht damit identisch ist. Anderson hat vor einigen Jahren eine Untersuchung über einige Farbstoffe der *Morinda citrifolia* (aus der Familie der Rubiaceae) veröffentlicht. Er fand in der Wurzel dieser Pflanze, die in Ostindien zum Färben dient, einen gelben Farbstoff, den er Morindin nannte, der durch Schwefelsäure und trockene Destillation in einen andern Farbstoff, das Morindon, übergeführt werden konnte. Dieses Morindon scheint nichts als Alizarin zu sein, das Morindin dagegen Ruberythrinsäure. Anderson stellte für das Morindin die Formel $C_{28}\ H_{15}\ O_{15}$, für das Morindon die Formel $C_{28}\ H_{10}\ O_{10}$ auf. Demnach entstünde das Morindon aus Morindin durch Verlust von 5 Aeq. Wasser.

Ich stelle hier wieder die Eigenschaften des Morindin, wie sie Anderson beobachtete, neben die entsprechenden Eigenschaften der Ruberythrinsäure, die ich in dem ersten Theile dieser Abhandlung beschrieben habe.

Morindin.	Ruberythrinsäure.
Das Morindin krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln von gelber Farbe.	Ebenso.
Wird von Alkalilösungen mit rother Farbe aufgenommen.	Ebenso.
Löslich in concentrirter Schwefelsäure, durch Wasser werden gelbe Flocken gefällt, die sich in Alkalien mit violetter Farbe lösen.	Ebenso.
Mit basisch-essigsaurem Bleioxyd flockiger, scharlachrother Niederschlag.	Ebenso.
Kalk- und Barytwasser geben voluminöse rothe Niederschläge.	Ebenso.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Morindin.	Ruberythrinsäure.
Eisenchloridlösung gibt keinen Niederschlag, die Lösung ist braun.	Ebenso.
Die ammoniakalische Lösung gibt mit Alaunlösung einen rothen Lack.	Ebenso.
Beim Erhitzen entsteht gelbrother Dampf, der sich zu rothen Nadeln verdichtet, die in Alkalien mit violetter Farbe sich lösen. Es bleibt Kohle zurück.	Ebenso.

Anderson hat mit dem Morindin Zeuge, die mit Alaun- oder Eisenbeize versehen waren, nicht färben können, ebenso wenig ist ein Färben solcher gebeizter Zeuge mit Ruberythrinsäure möglich. Der einzige Unterschied zwischen Morindin und Ruberythrinsäure ist der, dass Morindin nach Anderson aus einer siedenden, wässerigen Lösung sich in gallertigen Flocken ausscheidet, die keine Anzeichen von Krystallisation zeigen und beim Filtriren das Filter verstopfen, während eine heisse Lösung von Ruberythrinsäure beim Erkalten Flocken fallen lässt, die aus Krystallen bestehen.

Das Morindin gab bei der Analyse, die Anderson damit anstellte, 55·42 pCt. Kohlenstoff und 5·11 pCt. Wasserstoff im Mittel aus drei Verbrennungen. Die Substanz war bei 100° C. getrocknet. Die Zusammensetzung weicht von der, welche die Ruberythrinsäure besitzt im Wasserstoffe gar nicht ab, im Kohlenstoffe differirt sie um 0·89 pCt. Ob dieses von einer Unreinigkeit herrührt oder nicht, konnte ich nicht nachweisen, da ich keine Wurzel von *Morinda citrifolia* und kein Morindin besass. Anderson gibt an, dass sein Morindin von einem kleinen Kalkgehalte durch Alkohol der mit Salzsäure angesäuert war, befreit worden sei. Es wäre sehr leicht möglich, dass dabei eine Spur Alizarin entstanden wäre, welche Beimengung sehr gering zu sein braucht, um den Kohlenstoffgehalt um 0·89 pCt. zu erhöhen, da das Alizarin bei 100° C. getrocknet um mehr als 14 pCt. Kohlenstoff mehr enthält, als die Ruberythrinsäure.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Identität des Morindon mit Alizarin ist ferners im höchsten Grade wahrscheinlich. Ich setze die Eigenschaften, so weit sie von Anderson vom Morindon angegeben wurden neben die entsprechenden Eigenschaften des Alizarin.

Morindon.	Alizarin.
Krystallisirt beim Sublimiren in rothen Nadeln.	Gleichfalls.
Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, aus diesen Lösungen beim Verdunsten krystallisirend.	Gleichfalls.
Von Alkalien mit prächtig violetter Farbe auflöslich.	Ebenso.
Mit Baryt-Wasser kobaltblauer Niederschlag.	Mit Baryt-Wasser dunkel violetter Niederschlag.
Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge tief rosenroth, mit Eisenbeize versehene Zeuge violett und schwarz.	Ebenso.
Es entsteht aus dem gelben Morindin durch Einwirkung der Schwefelsäure und trockene Destillation.	Bildet sich aus der gelben Ruberythrinsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure und bei der trockenen Destillation.

Die Analyse, welche Anderson mit dem Morindon anstellte, gab Zahlen, die der Formel $C_{20}\ H_7\ O_7$, also Alizarin + einem Aequivalent Wasser besser entspricht, als der, welche Anderson darauf berechnete.

		Berechnet.	Gef. v. Anderson.
20 Aeq.	Kohlenstoff —	65·57	65·81
7 „	Wasserstoff —	3·83	4·18
7 „	Sauerstoff —	30·60	30·01
		100·00	100·00

Die *Morinda citrifolia* scheint also denselben Farbestoff wie die *Rubia tinctorum* zu enthalten. Anderson hat diese Aehnlichkeit bemerkt, konnte sie aber damals nicht verfolgen, weil die Kenntnisse von den Farbstoffen des Krappes damals noch äusserst

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

mangelhaft waren. Ich habe erwähnt, dass Anderson auf das Morindin die Formel $C_{28}\ H_{15}\ O_{15}$ berechnet hat. Die Analysen der Ruberythrinsäure entsprechen ebensowohl der Formel $C_{56}\ H_{31}\ O_{31}$ als derFormel $C_{72}\ H_{40}\ O_{40}$ wie die nebenstehende Berechnung zeigt.

		Berechnet.	Gefunden.	
56 Aeq.	Kohlenstoff —	54·64	54·54 —	54·42
31 „	Wasserstoff —	5·04	5·16	
31 „	Sauerstoff —	40·32	40·30	
		100·00	100·00	

Die Analyse des ruberythrinsauren Bleioxydes stimmt ebenso nahe mit der Formel C_{14}, $H_7\ O_7\ 2PbO$.

		Berechnet.	Gefunden.
14 Aeq.	Kohlenstoff —	22·70	22·74
7 „	Wasserstoff —	1·89	2·00
7 „	Sauerstoff —	15·13	15·82
2 „	Bleioxyd —	60·20	59·44
		100·00	100·00

Ein kleiner Ueberschuss an Ruberythrinsäure und dagegen eine kleine Menge Bleioxyd weniger wären durch eine beim Auswaschen beginnende Zersetzung des Salzes erklärlich.

Ziehen wir den Bleioxydgehalt ab, so stimmt die Zusammensetzung der an das Oxyd gebundenen Substanz genau mit der Formel $C_{42}\ H_{22}\ O_{22}$.

		Berechnet.	Gefunden.
42 Aeq.	Kohlenstoff —	56·00	56·07
22 „	Wasserstoff —	4·89	4·93
22 „	Sauerstoff —	39·11	39·00
		100·00	100·00

Diese Formel als die richtige angesehen, wäre die rationelle Formel der freien Säure $C_{56}\ H_{31}\ O_{31} = 4\ (C_{14}\ H_7\ O_7) + 3HO$. Das Bleisalz wäre $= C_{14}\ H_7\ O_7 + 2PbO$ oder noch genauer wäre die Substanz des Bleisalzes nach der Formel $C_{42}\ H_{23}\ O_{22} = 3\ (C_{14}\ H_7\ O_7) + HO$ zusammengesetzt. Die Entstehung von Zucker und Alizarin würde nach der Gleichung vor sich gehen: $C_{14}\ H_7\ O_7 = C_{10}\ H_3\ O_3 + C_4\ H_4\ O_4$. — Die Gruppe $C_4\ H_4\ O_4$ würde durch Verdreifachung des Atomgewichtes $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$ = Zucker geben, während $C_{10}\ H_3\ O_3$ ein halbes Aequivalent Alizarin repräsentirt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Dadurch kommt die Ruberythrinsäure in nahen Zusammenhang mit den übrigen in der *Rubia tinctorum* enthaltenen Stoffen. Die Rubichlorsäure, die sich in den Blättern, Stengeln und Wurzeln dieser Pflanze findet, ist nach der Formel $C_{14}\ H_8\ O_9$ zusammengesetzt. Die Gerbsäure in den Blättern hat die Zusammensetzung $C_{14}\ H_8\ O_9$. Von dieser Säure findet sich in den Wurzeln ebensowenig eine Spur, als umgekehrt sich in den Blättern keine Spur von Ruberythrinsäure findet. Während die Gerbsäure der *China nova* zerfällt in Chinovaroth und Zucker nach dem Schema: $C_{14}\ H_8\ O_7 = C_2\ H_2\ O_2 + C_{12}\ H_6\ O_5$, zerfiele die Ruberythrinsäure in Zucker und Alizarin in ganz ähnlicher Weise. $C_{14}\ H_7\ O_7 = C_4\ H_4\ O_4 + C_{10}\ H_3\ O_3$. Die Entstehung der Ruberythrinsäure scheint in den Stengeln der *Rubia tinctorum* stattzufinden. Während die untersten Theile der Stengel gelbe Farbestoffe enthalten, ist in der oberen Hälfte derselben nichts davon zu bemerken. Werden die Stengel zerquetscht so nehmen sie nach einiger Zeit an der Luft eine rothe Farbe an.

Die Menge der Ruberythrinsäure beträgt in der Wurzel des Krappes nicht mehr als beiläufig 1 Gramme auf 25 Pfd. der lufttrockenen Wurzel; der levantinische Krapp enthält mehr als der in Europa gebaute von dieser Säure.

Ich habe in der ersten Abtheilung dieser Arbeit gezeigt, dass alles Alizarin und Purpurin durch neutrales essigsaures Bleioxyd aus einem wässerigen Krappdecoct ausgefällt werde. In ähnlicher Weise lässt sich Barytwasser anwenden. Ein Krappdecoct gibt mit Barytwasser einen violetten Niederschlag, der, abfiltrirt und mit mässig starker Salzsäure übergossen, eine Lösung gibt, die chlorbaryumhältig ist, während das Alizarin und etwas Purpurin zurückbleiben, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden können.

Ich habe die Einwirkung von Ammoniakgas auf Alizarin bei erhöhter Temperatur beobachtet. In einer Kugelröhre befindliches Alizarin erwärmt sich, wenn Ammoniakgas darüber geleitet wird und färbt sich violet. Beim Erhitzen wird das Ammoniak ausgetrieben und das Alizarin nimmt seine gelbe Farbe wieder an. Wird das Alizarin im Strome von Ammoniak bis zur Verflüchtigung erhitzt, so bleibt etwas Kohle und man erhält ein violettes pulverförmiges Sublimat, das in Wasser nur wenig löslich ist. Eine kleine Menge Ammoniak zugesetzt, löst es sich mit der Farbe

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

des Alizarin auf und durch Zusatz von Säuren werden orangegelbe Flocken von Alizarin gefällt.

In dem Krapp sind also folgende Stoffe enthalten:

Citronsäure, Pectinsäure, Ruberythrinsäure, Alizarin, Purpurin, Zucker, die letzteren drei Körper wahrscheinlich durch Zersetzung der Ruberythrinsäure gebildet, und Rubichlorsäure.

II. „Notiz über die Kaffehbohnen."

Schon vor längerer Zeit hat Schrader bei der Untersuchung der Kaffehbohnen die Beobachtung gemacht, dass der eigenthümliche Extractivstoff des Kaffehs, d. h. ein Gemenge von Kaffehgerbsäure mit kaffehgerbsauren Salzen und Caffeïn bei der trockenen Destillation eine krystallisirte Substanz liefere, die in ihrem Verhalten gegen Eisenoxydsalze Aehnlichkeit mit dem Producte der trockenen Destillation des Galläpfelgerbstoffes (Pyrogallussäure) habe. Ich unterwarf reine bei 100° C. getrocknete Kaffehgerbsäure der trockenen Destillation. Es destillirt unter Aufblähen der schmelzenden Masse anfangs Wasser, dann eine dicke Flüssigkeit von gelblicher Farbe und schwachem Geruch nach Carbolsäure über, welcher einige Tröpfchen eines braunen, dickflüssigen Oeles beigemengt sind. Dabei bleibt eine sehr grosse Menge einer blasigen Kohle in dem Destillirgefässe zurück. Wechselt man während der Destillation die Vorlage und fängt das Destillat für sich auf, welches dickflüssig ist, so erstarrt es alsbald zu einer weissen krystallinischen Masse. Diese krystallisirte Materie besitzt alle Eigenschaften des Brenzcatechin.

Die Ausbeute ist sehr gering und mit Berücksichtigung der grossen Menge zurückbleibender Kohle und gebildeten Wassers, lässt sich der Process der trockenen Destillation der Kaffehgerbsäure durch folgendes Schema, als der Wahrheit zunächst kommend, versinnlichen: 2 Aequivalente Kaffehgerbsäure $= C_{28} H_{16} O_{14}$ $= \underbrace{C_{12} H_6 O_4}_{\text{Brenzcatechin}} + C_{16} + 10$ Aeq.

Wir sehen, dass durch Einwirkung der Wärme eine Spaltung der Kaffehgerbsäure eintritt, analog derjenigen, welche diese Säure erleidet, wenn sie bei Gegenwart von überschüssigem Alkali der Luft ausgesetzt wird. Das Product, das unter diesen Umstän-